

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-134106

(43)Date of publication of application : 07.06.1991

(51)Int.Cl.

B22F 9/00

B22F 9/24

(21)Application number : 02-275116

(71)Applicant : STUDIENGES KOHLE MBH

(22)Date of filing : 12.10.1990

(72)Inventor : BOENNEMANN HELMUT
BRIJOUX WERNER
JOUSSEN THOMAS

(30)Priority

Priority number : 89 3934351 Priority date : 14.10.1989 Priority country : DE

(54) MICROCRYSTALLINE-AMORPHOUS METAL AND/OR ALLOY POWDER AND METAL AND/OR ALLOY DISSOLVED WITHOUT PROTECTIVE COLLOID IN ORGANIC SOLVENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the highly dispersed metal and/or alloy powder by allowing metal salt to react with the hydrides or organic boron compds. of 1 or 2 main groups in a periodic table of elements (PSE) in an inert organic solvent.

CONSTITUTION: The hydrogen compds. MH_n of metal M of 1 or 2 main groups in PSE are allowed to exist in a solvent. This MH_n is reacted with metal salt in an inert organic solvent. Or, the MH_n is reacted with NR''₄(BR₃H), NR''₄[BR_n(OR')_{3-n}H] [where, R is 1-6C alkyl or Ar-(1-6C) alkyl, R' is 1-6C alkyl, aryl or Ar-(1-6C) alkyl, R'' is 1-6C alkyl, aryl, Ar-(1-6C) alkyl or tri-(1-6C) alkyl, and (n) is 0, 1 or 2] and metal salt in an iert organic solvent. Then, the microcrystalline-amorphous metal and/or alloy highly dispersed in the form of powder or a colloid is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-134106

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月7日

B 22 F 9/00
9/24B 7511-4K
Z 7511-4K

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全16頁)

⑭ 発明の名称 有機溶媒中、保護コロイドの不存在で溶解した微晶質-アモルファス金属及び／又は合金粉末並びに金属及び／又は合金

⑯ 特 願 平2-275116

⑰ 出 願 平2(1990)10月12日

優先権主張 ⑱ 1989年10月14日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3934351.0

㉑ 発 明 者 ヘルムート・ベネマン ドイツ国デー-4330 ミュールハイム／ルール、カイゼル-ビルヘルム-ブラッツ 1番地

㉒ 出 願 人 シュツウディエンゲゼル
ルシャフト・コール・ミット・ベシュレンク
テル・ハフツング
ドイツ国デー-4330 ミュールハイム／ルール、カイゼル-ビルヘルム-ブラッツ 1番地

㉓ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

有機溶媒中、保護コロイドの不存在で溶解した微晶質-アモルファス金属及び／又は合金粉末並びに金属及び／又は合金

2. 特許請求の範囲

1. 不活性有機溶媒中、金属塩を、錯化剤により溶液中に保持した元素周期表(PSE)のⅠ又はⅡ主族の金属水素化合物と、又は $NR^+ \cdot (BR_nH)$ 、 $NR^+ \cdot [BR_n(OR')_{3-n}H]$ ($R = C_1-C_n$ アルキル、 $Ar-C_1-C_n$ アルキル; $R' = C_1-C_n$ アルキル、アリール、 $Ar-C_1-C_n$ アルキル; $R^+ = C_1-C_n$ アルキル、アリール、 $Ar-C_1-C_n$ アルキル、トリ- C_1-C_n アルキル; $n = 0, 1, 2$)と反応させることを特徴とする、粉末又はコロイドの形で高度に分散した微晶質-アモルファス金属及び／又は合金の製造法。

2. 金属塩として、個々に又は混合して、有機溶媒に溶解及び／又は懸濁したPSEのⅣA、ⅠB、ⅡB、VB、ⅥB、ⅦB及びⅧB族の金属の

塩を用いてPSEのⅠ次又はⅠ次族の金属水素化合物 MH_x ($x = 1, 2$)と、 -30°C ないし $+150^\circ\text{C}$ 、好ましくは 0°C ないし $+80^\circ\text{C}$ で、一般式 BR_n 、 $BR_n(OR')_{3-n}$ 又は GaR_n 、 $GaR_n(OR')_{3-n}$ (式中、 R, R' 及び n はそれぞれ上記と同意義)の錯化剤の存在下に反応させる、請求項1の方法。

3. 金属塩をドナー錯体の形で使用する請求項1及び2の方法。

4. 金属塩を金属水素化合物及び化学量論的量以下の錯化剤と反応させる請求項1ないし3の方法。

5. 錯化剤をそれぞれ BR_n 又は $BR_n(OR')_{3-n}$ の形に酸性化により再生する請求項1ないし4の方法。

6. 非鉄又は貴金属の塩を、個々に又は混合してテトラアルキルアンモニウムトリ有機水素化ホウ酸塩とTHF中で反応させる請求項1ないし3の方法。

7. 反応を担体材料の存在下に行なう請求項1

特開平3-134106 (2)

ないし 6 の方法。

8. 非鉄又は貴金属のドナー錯体を個々に又は混合してテトラアルキルアンモニウムトリ有機水素化ホウ酸塩又はアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属水素化合物と THF 及び/又は炭化水素中、錯化剤の存在下に反応させる THF 及び/又は炭化水素中コロイド溶液の形の金属又は合金の請求項 1 ないし 3 の製造法。

9. 請求項 1 及び 6 で得られる THF 及び/又は炭化水素中の金属又は合金のコロイド溶液。

10. THF 及び/又は炭化水素中、コロイド溶液の形の金属又は合金が無機又は有機担体材料及び/又は担体へのそれらの結合の存在下に製造される請求項 1 及び 6 ないし 8 の方法。

11. 0.01 ないし 200 μm の粒径を有し、微晶質-アモルファスであることが X 線回折により証明される請求項 1 ないし 4 により得られる金属粉末。

12. 0.01 ないし 200 μm の粒径を有し、微晶質-アモルファスであることが X 線回折により

証明される請求項 1 ないし 4 により得られる金属合金粉末。

13. 粉末テクノロジーにおける、請求項 11 及び 12 の微晶質-アモルファス金属及び/又は金属合金の用途。

14. 請求項 1 ないし 4 の 2 で得られる粒径ないし 200 μm を有する微晶質-アモルファス Pt 粉末の、ガラス及びセラミック材料の粉末冶金コーティング用用途。

15. 請求項 1 ないし 4 で得られる微晶質-アモルファス Fe/Ni/Co 合金の、ガラス材料の粉末冶金シーリング用用途。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野及び従来の技術

本発明は、特異的錯体形成剤により有機溶媒中溶液に保持されたアルカリ金属又はアルカリ土類金属による金属塩の還元による微細に粉碎された微晶質-アモルファス金属及び/又は合金粉末あるいは高分散コロイドの製造法に関する。さらに請求されるものは、粉末テクノロジー(ウルマン

ズ・エンシクル、テクニク、キミ、4 版、19 巻、563 頁)における、又は純粋あるいは担体形(ウルマンズ・エンシクル、テクニク、キミ、4 版、13 巻、517 頁; さらにカーク-オスマー、エンサイクロペディア・オブ・ケミカル・テクノロジー、199 巻 28 頁、以下参照)での触媒としての、本発明で製造される粉末の用途である。本発明で製造されるコロイドは、表面への細小クラスター粒子形での金属の適用(ジェイ、エス、ブラッドレイ、イー、ヒル、エム、イー、レオノウィッツ、エッチ、ジェイ、ウィッケ、ジャーナル・オブ・モレキュラー・キャタリシス、1987 年 4, 59、本明細書中に文献を引用する)又は均一触媒(ジェイ、ビー、ピカード、ジェイ、デッノグエス、エイ、エリウスフィ、シンセティック・コミュニケーションズ、1984、14, 95; エフ、フリーマン、ジェイ、シー、カボス、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、1985、107, 6628; グブリュ、エフ、マイヤー、エス、ジェイ、シェトル、アール、エス、ライ、ジ

ー、トーマス、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ、1986、108, 2608; ビー、エル、パーク、アール、エル、ブルエット、ケイ、ケイ、カムボ、ジャーナル・オブ・モレキュラー・キャタリシス 1985、33, 1)として使用しうる。

極上の金属粒子の最近の製造法は、金属蒸留(エス、シー、ディヴィス及びケイ、ジェイ、クラブンド、ケミカル・レビュー、1982、82, 153-208)、電気分解手段(エヌ、イブル、ケミ-インゲニオール-テクニク、1964、36, 601-609)及びアルカリ金属(アール、ディー、リーク、オルガノメタリックス、1983、2, 377)又はアントラセン活性化マグネシウム(DE3541633)による金属ハロゲン化合物の還元からなる。さらに水性相中、アルカリ金属ボロヒドリドにより金属塩を還元して金属ホウ化物とすることが知られている(エヌ、エヌ、グリーンウッド、エイ、アーンショー、ケミストリィ・オブ・ジ・エレメンツ、パーガモン・プレス 1986、

特開平3-134106 (3)

190頁)。水中、鉄及びコバルト塩の共還元の結果、 Fe 、 Co 、 B の組成を有する $\text{Fe}/\text{Co}/\text{B}$ 合金が生成する(ジェイ・ヴィー・ウォンターフェム、スト・モラップ、シー・ジェイ・ダブリュー、コッホ、スト・ダブリュー・チャールス、スト・ウェルズ、ネイチャー、1986、322、622)。

発明の構成及び効果

今や驚くべきことに、周期表の1又は2主族の金属水素化合物が有機相中、有機ホウ素及び/又は金属ガリウム錯化剤により金属塩の還元剤として適用でき、これにより粉末又はコロイド形でホウ素化合物及び/又はガリウムのない金属又は金属合金がそれぞれ得られることが明らかになった。

本発明の方法は、還元処理を有機溶媒中、非常に緩和な条件(-30℃ないし150℃)で、さらに通常可溶性の副成物から金属又は合金粉末の良好な分離能ならびに粉末の微小結晶度で実施でき、粒度分布が反応温度によってコントロールするという利点がある。さらに、金属又は合金のコロ

イド溶液が、エーテル又は純粋の炭化水素中、さらに保護コロイドを添加することなく一定条件(ドナー金属塩錯体及び/又はアンモニウムトリ有機ヒドロホウ素の使用)下で得られるという利点もある。

金属塩の金属としては、好ましくは周期表のⅣA、ⅠB、ⅡB、ⅤB、ⅥB、ⅦB及びⅧB族の元素が用いられる。周期表のかかる族の金属の例は、 Sn 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 Ta 、 Cr 、 Mn 、 Re 、 Fe 、 Ru 、 Os 、 Co 、 Rh 、 Ir 、 Ni 、 Pd 、 Pt を含む。

金属塩又は化合物としては、無機又は有機アニオンを得るもの、及び好ましくは溶媒として用いられる系中に溶媒和するもの、例えば水酸化物、酸化物、ハロゲン化物、シアニド、シアナート、チオシアナートやアルコラート及び有機酸の塩が用いられる。還元剤としては、周期表の第1及び第2族の一般式 MH_x ($x=1, 2$)の金属ハロゲン化物が用いられ、これは、一般式 BR_3 、 $\text{BR}_n(\text{OR}')_{3-n}$ 又は GaR_3 、 $\text{GaR}_n(\text{OR}')_{3-n}$ 、それぞれ($\text{R}, \text{R}' = \text{C}_1 - \text{C}_8$ アルキル、フェニル、アラ

ルキル; $n=0, 1, 2$)を有する錯化剤と反応する(アール・ケスター、メトードン・デア・オルガニク・ケミー(ホウベン・ウェイル・ミューラー)4版、XIII/36巻 788頁、以下参照、ティーム、シュタットガルト1983)。全ての型の有機溶媒は、それ自体が金属ハロゲン化物と反応しない限り本発明方法に適用でき、例えばエーテル類、脂肪族、芳香族及び種々の溶媒の混合物が用いられる。有機溶媒中、溶媒和を目的とする金属ハロゲン化物と錯化剤との反応は、本発明に従って、所望により化学量論的当量以下の錯化剤を使用して本来の位置に特異的な利点を伴って実施しうる。

金属塩の反応の間、錯体炭化水素化合物は、型 $\text{M}(\text{アニオン})_x$ ($\text{M} = \text{アンモニウムのカチオン}$ 、アルカリ金属又はアルカリ土類金属; $x=1, 2$)の塩に変化する。 M -水酸化物、-アルコラート、-シアニド、-シアナート及び-チオシアナートは、有機ホウ素及び有機ガリウム錯化剤と可溶性-ア-アート錯体を形成し、該-ア-アート錯体は、型 $\text{M}[\text{B}$

$\text{R}_3(\text{アニオン})$ 、 $\text{M}[\text{BR}_n(\text{OR}')_{3-n}(\text{アニオン})]$ 及び $\text{M}[\text{GaR}_3(\text{アニオン})]$ 、 $\text{M}[\text{GaR}_n(\text{OR}')_{3-n}(\text{アニオン})]$ のものである。該-ア-アート錯体形成のために、水素化合物の反応生成物が溶液に残り、本発明の反応が完了したとき、金属又は合金粉末は、清浄な有機溶液から簡単な濾過手段による特別の利点を伴って純粋な状態で採取しうる。本発明の反応の進行中、概して M -ハロゲン化物はこのような-ア-アート錯体を形成しないが、多くの場合、反応後、それらは有機溶媒、例えば THF に溶解したままである。これはより特異的に CsTl 、 LiCl 、 MgCl_2 、 LiBr 、 MgBr_2 、 LiI 、 NaI 及び MgI_2 に適用される。即ち、調製を促進するため、対応する金属ハロゲン化合物から本発明に従って金属及び合金粉末を製造する場合、ハロゲン化物中のカチオンの選択が影響する。カチオンは、そのハロゲン化物が有機溶媒に可溶性である各ハロゲンとハロゲン化物を形成するように選択されるべきである。別法として、本発明の反応完了に際し有機溶媒から沈殿する M -ハロゲン化

特開平3-134106 (4)

物、例えばNaClを例えば水で洗浄することにより金属又は合金粉末から除去しうる。有機ホウ素及び有機ガリウム錯化剤が反応後遊離形で又は副生物M(アニオン)xの脱錯化(de-complexing)により回収できることは、本発明に従って実施される方法の独特の特徴である。THF中、Ni(OH)₂とNa(BEt₃H)との反応の結果、溶液中にNa(BEt₃OH)が形成し、それは¹¹B-NBRスペクトル(¹¹Bシグナル、1 ppm)により証明される。溶液中に存在するこの一アート錯体から、錯化剤BEt₃がHCl/THFを用いる加水分解により97.6%の収率で回収され、これは分析ガスクロマトグラフィーにより証明される(実施例15)。

本発明により、0.01 μm(実施例11)から200 μm(表2、No.46)の粒径を有する粉末金属が得られる。粒度分布は反応パラメータによりコントロールしうる。出発材料及び溶媒の組合せで、本発明により得られる金属粒子はより純粋のものであり、反応温度によって、より低度のも

再結晶に基づく鋭い線が、52.4°の散乱角2θでD=2.03 Åの面の格子間隔で観察され、これはα-イオンの面心格子の特性である(第3b図)。

本発明の方法による緩和な条件下での異なる金属の塩の又は混合酸化物の単純共還元により、細かく粉砕されたバイメタル及びポリメタル合金が形成する。水性溶液中、テトラヒドロホウ酸塩によるFeSO₄及びCoCl₂の共還元はジェイ・ヴィー・ウォンターフェム、スト、モラップ等(ネイチャー1986、322 622)により記載されている。該操作の結果-成分組成及び89 J T⁻¹kg⁻¹の飽和磁化により証明された-は、Fe₉₀Co₁₀B₉の組成を有するFe/Co/B合金である。452℃で該生成物をアニーリング後、飽和磁化は166 J T⁻¹kg⁻¹に増加しているが、それは依然として240 J T⁻¹kg⁻¹のFe₉₀Co₉₀合金を予測させる値よりはるかに下を維持し、著者はこれを合金又は分相中、ホウ素の存在と考えている。

になる。即ち、THF、80℃でのPtCl₂とLi(BEt₃H)の反応(表2、No.46)では5ないし100 μmの比較的広い粒度分布を与える(第1図参照)。同じ反応を0℃で行うと(表2、No.45)、本質的により狭い粒度分布を有し、15 μmに最大を示すプラチナ粉末を与える(第2図参照)。

本発明によって製造される金属粉末は、微晶質-アモルファスで、これはX線回折図から明らかである。第3図は、本発明により製造されたFe粉末(表2、No.3)の試料を450℃での熱処理の前後でのCoKα-放射線により測定した粉末X線回折図である。未処理試料は、正に一つの非常に広い線を示し(第3a図)、それは微晶質ないしアモルファス相(エッチ、ビィ、クラグ、エル、イー、アレキサンダー、X-レイ・ディフラクション・ブロンディアース・フォア・ポリクリスタリン・アンド・アモルファス・マテリアルス、第2版、ウィリイ、ニューヨーク1974)が存在する証拠を提供する。試料を450℃で3時間処理後、

それと対照に、本発明のLiH/BEt₃を伴うTHF溶液中、CoCl₂によるFeCl₂の(1:1)のモル比(実施例表5、No.6参照)共還元は、ホウ素のないFe₉₀Co₉₀の粉末を供給し、これは元素分析により証明される。微晶質-アモルファスFe/Co合金の存在に関する証明は、温度処理の前後の、本発明により得られる粉末のX線回折図から導かれる(第4図)。熱処理前で、回折図は非常にブロードな拡散線(a)を示し、これは結晶ないしアモルファス相を特徴づける。熱処理(3時間450℃)後、鋭い線が回折図(b)に52.7°の散乱角2θでD=2.02 Åの面の格子間隔で観察され、これは結晶化Fe/Co合金を特徴づける。

合金形成が、既に本発明の還元工程の過程で起きており、決して熱処理の経由後に生ずるものではないことの証拠を提供するため、1:1のアモルファスFe及びCo粉末混合物を450℃でなされた熱処理の前後で測定した(第5図)。未処理混合物は再び拡散線(a)を示す。450℃で3時間後、

特開平3-134106 (5)

図形は体心立方Fe(x)及び六方又は面心立方Co(o)に関する線(b)の2セットの重層に発達する。第4図と第5図を比較すると、微晶質-アモルファス合金が本発明の共還元で形成され、合金は熱処理によって再結晶しているだけであることの証拠を提供する。

本発明によって、微晶質ないしアモルファス形成における一相、二及び多成分系が、主族の塩及び部分族成分、非鉄金属及び/又は貴金属を自由に組合せることにより生成しうる、又、特異的な利点を有する本発明に従って[水素化エチルホウ酸塩(例えば Al_2O_3 、 SiO_2 又は有機ポリマー)と反応しなくなるまで担体材料上で被覆された]金属塩及び/又は金属化合物又は塩混合物を還元又は共還元することにより、支持体上に殻-形状(shell-shaped)のアモルファス金属及び/又は合金を生成することも可能である(実施例14)。純粋又は被支持状態のアモルファス合金は触媒として非常に技術的に興味がある。

本発明によって特定条件下で有利に、保護コロ

実施例1

THF中、 $NaBEt_3H$ により $Ni(OH)_2$ からニッケル粉末の製造

THF(1モル)中に溶解した5g(41mmol)の $NaBEt_3H$ を、23℃で攪拌しながら保護ガス下、500mlのフラスコ内の200mlのTHF中1.85g(20mmol)の $Ni(OH)_2$ の溶液に滴加する。2時間後、澄明な反応溶液をニッケル粉末から分離し、後者を200mlのTHF、エタノール、THF及びベンタンの各々で洗浄する。高真空下(10^{-3} mmHg)で乾燥後、1.15gの金属粉末を得る(表1、No.6参照)。

試料の金属含量: 94.7%のNi

BET表面積: 29.7 m²/g

実施例2

ジグライム(Diglyme)中 $AgCN$ 、 $Ca(BEt_3H)_2$ から銀粉末の製造

ジグライム(1モル)中に溶かした2.38g(10mmol)の $Ca(BEt_3H)_2$ を500mlフラスコ内の1.34g(10mmol)の $AgCN$ に保護ガス下に

イドを添加することなく有機溶媒中、コロイド溶液の形で金属及び/又は合金を得られうる。非鉄金属又は貴金属の塩(単独又は混合物として)とテトラアルキルアンモニウムトリ有機水素化ホウ酸塩との反応は、ドイツ特許出願P3901027.9に従ってTHF中、室温で実施でき、それにより金属の安定なコロイド溶液が形成し、それは点検すると赤色である。金属塩がドナー錯体の形成に用いられたときは、次いで本発明によってコロイド金属がTHF中又は炭化水素中、アルカリ金属又はアルカリ土類金属トリ有機水素化ホウ酸塩によっても生成可能である(表6、No.15、16、17参照)。

本発明はさらに以下の実施例により示される。

加え、ジグライムを加えて250mlの作業容積とする。混合物を23℃で2時間攪拌し、黒色金属粉末を反応溶液から分離する。銀粉末を200mlのTHF、エタノール、THF及びベンタンの各々で洗浄し、高真空下(10^{-3} mmHg)で乾燥する。1.10gの金属粉末を得る(表1、No.17参照)。

試料の金属含量: 89.6%のAg

BET表面積: 2.3 m²/g

特開平3-134106 (6)

表1: 金属塩又は金属化合物の還元

No.	出発材料 金属塩	還元剤		反応条件		生成物		BET比表面積 (m^2/g)
		(mmol)	(mmol)	t (h)	T ($^{\circ}\text{C}$)	回収量 (g)	金属含量 (%)	
1	Fe(OEt) ₂	12.0	NaBEt ₃ H	30	16	67	96.8	62.2
2	CoO ⁺	40.0	NaBEt ₃ H ⁺⁺	120	16	130	98.1	79.2
3	Co(OH) ₂	20.0	NaBEt ₃ H	41	2	23	94.5	46.8
4	Co(OH) ₂	20.0	NaBEt ₃ H	50	16	67	93.5	49.8
5	Co(OEt) ₂	18.6	NaBEt ₃ H	47	16	67	93.5	33.2
6	Co(CN) ₂	20.0	NaBEt ₃ H	100	16	67	96.5	52.1
7	NiO ⁺	40.0	NaBEt ₃ H ⁺⁺	120	16	130	94.1	6.5
8	Ni(OH) ₂	20.0	NaBEt ₃ H	41	2	23	94.7	29.7
9	Ni(OH) ₂	20.0	NaBEt ₃ H	50	16	67	93.3	35.7
10	Ni(OEt) ₂	16.1	NaBEt ₃ H	40	16	67	91.4	12.5
11	Ni(CN) ₂	18.0	NaBEt ₃ H	50	16	67	89.2	53.6
12	CuO ⁺	40.0	NaBEt ₃ H ⁺⁺	120	16	130	93.8	8.6
13	CuCN	21.3	NaBEt ₃ H	26	2	23	98.7	18.6
14	CuCN	20.0	NaBEt ₃ H	30	16	67	94.7	8.9
15	CuCN	47.5	LiBEt ₃ H	48	2	23	97.3	5.1
16	CuSCN	3.5	NaBEt ₃ H	4	2	23	96.1	-
17	CuSCN	20.0	NaBEt ₃ H	30	16	67	95.0	2.6
18	PdO ⁺	12.6	NaBEt ₃ H ⁺⁺	120	16	130	95.4	14.0
19	Pd(CN) ₂	10.0	NaBEt ₃ H	22	2	23	86.6	27.6
20	Pd(CN) ₂	10.2	NaBEt ₃ H	31	16	67	95.5	12.1

表1: - 続き

No.	出発材料 金属塩	還元剤		反応条件		生成物		BET比表面積 (m^2/g)
		(mmol)	(mmol)	t (h)	T ($^{\circ}\text{C}$)	回収量 (g)	金属含量 (%)	
21	Ag ₂ O	20	NaBEt ₃ H ⁺⁺	60	16	20	97.7	1.8
22	AgCN	10	Ca(BEt ₃ H) ₂ *10	2	23	1.10	89.6	2.3
23	AgCN	10	NaBEt ₃ H	12	2	23	90.5	2.4
24	AgCN	10	NaBEt ₃ H	12	16	67	86.2	2.6
25	Cd(OH) ₂	20	NaBEt ₃ H	50	2	23	97.9	-
26	PtO ₂	11	NaBEt ₃ H	54.9	4	20	97.5	-
27	Pt(CN) ₂	5.3	NaBEt ₃ H	14	16	67	87.5	5.7
28	AuCN	4.5	NaBEt ₃ H	7	2	23	97.5	3.0
29	Hg(CN) ₂	11.0	NaBEt ₃ H	54	2	23	96.1	-

溶媒: THF

+ H₂-雰囲気下、オートクレーブ実験

++ 溶媒: トルエン

* 溶媒: ジグライム

特開平3-134106 (7)

実施例3

THF中 ReCl_5 、 LiBEt_3H からレニウム粉末の製造

THF(1モル)に溶解した3.8g(36mmol)の LiBEt_3H を23℃で撹拌しながら保護ガス下、500mlフラスコ内の200ml THF中2.43g(8.3mmol)の溶液に加える。2時間後、澄明な反応溶液をレニウム粉末から分離し、レニウム粉末を200mlのTHF、エタノール、THF及びペンタンの各々で洗浄する。高真空下(10^{-3} mmHg)で乾燥後、1.50gの金属粉末が得られる(表2、No.36参照)。

試料の金属含量: 95.4%

BET表面積

実施例4

CoCl_2 中、 LiH 、 BEt_3 からコバルト粉末の製造

0.5g(63mmol)の LiH 、0.62g(6.3mmol)のトリエチルボラン及び250mlのTHFを3.32g(25.6mmol)の CoCl_2 に保護ガス下、

試料の金属含量: 46.5%のTa

実施例5

$\text{Na}[\text{Et}_2\text{GaOEt}]\text{H}$ の製造

3.45g(200mmol)のジエチルエトキシガリウム(Et_2GaOEt)を、30.5g(1270mmol)の NaH を含む400mlのTHF中、還流下に4時間加熱した。澄明溶液を得、それからD-4ガラスフリットを用いる濾過により過剰の NaOH を除去する。

0.45M溶液をエタノールを用いるプロトリシスによって得た。

PdCl_2 及び $\text{Na}[(\text{Et}_2\text{GaOEt})\text{H}]$ からパラジウム粉末の製造

こうして得た45ml(20.25mmol)の $\text{Na}[(\text{Et}_2\text{GaOEt})\text{H}]$ 溶液を40℃で撹拌しながら保護ガス下に500mlフラスコ内の200mlのTHF中1.91g(10.76mmol)の PdCl_2 の溶液に滴加する。2時間後、澄明反応液をパラジウム粉末から分離し200mlの H_2O で2回、200mlのTHF及び200mlのペンタンで洗浄する。高

加えて撹拌下16時間還流する。室温に冷却後、コバルト粉末を反応溶液から分離し、200mlのTHF、エタノール、THF及びペンタンの各々で洗浄する。高真空下(10^{-3} mmHg)乾燥後、1.30gの金属粉末が得られる(表2、No.16参照)。

試料の金属含量: 95.8%のCo

BET表面積: 17.2 m^2/g

実施例6

トルエン中 LiH 、 BEt_3 による TaCl_5 からタantal粉末の製造

0.48g(60mmol)の LiH 、0.6g(6mmol)のトリエチルボラン及び250mlのトルエンを3.57g(10mmol)の TaCl_5 に保護ガス下、加えて撹拌しながら10時間80℃に加熱する。室温に冷却後、タantal粉末を反応液から分離し、200mlのトルエンで3回と200mlのペンタンで1回洗浄する。高真空下(10^{-3} mmHg)乾燥後、3.87gの金属粉末が得られる(表2、No.34参照)。

真空下(10^{-3} mmHg)で乾燥後、1.2gの金属粉末が得られる(表2、No.29参照)。

粉末の金属含量: 92.7%のPd

特開平3-134106 (8)

表2: 金属ハロゲン化合物の還元

No.	出発材料 金属塩	還元剤 (mmol)	反応条件			生成物			BET比表面積 (m^2/g)
			(mmol)	(h)	($^{\circ}\text{C}$)	回収率 (%)	金属含量 (%)	ホウ素 含量(%)	
1	CrCl_3	7.4 NaBEt_3H	30	2	23	0.38	93.3	0.3	186.8
2	MnCl_2	25.4 LiBEt_3H	75	1	23	0.8	94.07	0.42	-
3	FeCl_3	71.4 LiBEt_3H	375	2	23	3.70	97.1	0.36	-
4	FeCl_3	10.0 NaBEt_3H	35	2	23	0.61	90.1	0.03	57.1
5	FeCl_3	10.0 NaBEt_3H	35	16	67	0.51	81.2	0.20	-
6	CoF_2	21 NaBEt_3H	46	2	23	1.30	94.6	0.0	37.9
7	CoF_2	19.8 NaBEt_3H	61	16	67	1.10	96.9	0.0	16.2
8	CoCl_2	10.0 NaBEt_3H	25	2	23	0.55	96.7	0.22	33.5
9	CoCl_2	14.0 NaBEt_3H	35	16	67	0.83	95.1	0.0	28.1
10	CoCl_2	25.6 $\text{LiH} +$ 10NaBEt_3	63	16	67	1.30	95.8	0.0	17.2
11	CoBr_2	23 LiBEt_3H	60	2	23	0.80	86.68	0.0	16.0
12	NiF_2	21 NaBEt_3H	46	2	23	1.56	71.3	0.0	29.9
13	NiF_2	28 NaBEt_3H	85	16	67	1.64	93.9	0.0	53.1
14	NiCl_2	11 NaBEt_3H	35	2	23	0.68	92.9	0.17	-
15	NiCl_2	14 NaBEt_3H	42	16	67	0.79	96.9	0.0	45.7

表2: 一続き

No.	出発材料 金属塩	還元剤 (mmol)	反応条件			生成物			BET比表面積 (m^2/g)
			(mmol)	(h)	($^{\circ}\text{C}$)	回収率 (%)	金属含量 (%)	ホウ素 含量(%)	
30	AgF	10 $\text{NaB(OMe)}_3\text{H}$	6	2	23	1.05	94.1	0.05	-
31	AgF	11 NaBEt_3H	12	2	23	1.07	96.6	0.0	0.2
32	AgI	4.8 NaBEt_3H	5	2	23	0.45	95.3	0.02	-
33	CdCl_2	11.3 LiBEt_3H	28.3	2	23	1.16	99.46	0.0	-
34	TaCl_5	10.0 $\text{LiH} +$ 10NaBEt_3	60	16	80	3.87	46.5	0.0	-
35	ReCl_5	3.0 NaBEt_3H	15	2	23	0.51	91.69	0.0	-
36	ReCl_5	8.3 LiBEt_3H	36	2	23	1.50	95.4	0.0	82.5
37	OsCl_3	5.0 NaBEt_3H	20	2	23	0.86	95.8	0.0	73.7
38	$\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10.0 NaBEt_3H	70	2	23	2.44	77.1	0.16	-
39	IrCl_3	10.0 NaBEt_3H	33	2	23	1.94	95.7	0.24	22.7
40	IrCl_3	10.0 NaBEt_3H	35	16	67	2.00	94.9	0.02	42.3
41	IrCl_3	10.0 KOPr_2H	35	16	67	1.95	94.7	0.08	33.6

表2: 一続き

No.	出発材料 金属塩	還元剤 (mmol)	反応条件			生成物			BET比表面積 (m^2/g)
			(mmol)	(h)	($^{\circ}\text{C}$)	回収率 (%)	金属含量 (%)	ホウ素 含量(%)	
16	CuF_2	16.1 NaBEt_3H	40	2	23	1.01	97.6	0.3	7.0
17	CuCl_2	20.7 LiBEt_3H	60	2	23	1.24	97.3	0.0	17.8
18	CuBr_2	18.5 LiBEt_3H	56	2	23	1.18	94.9	0.0	2.3
19	CuCl_2	17.5 $\text{Na(Et+Bu)}_3\text{H}$	40	2	23	1.13	94.7	0.1	5.6
20	ZnCl_2	20 LiBEt_3H	50	12	67	1.30	97.8	0.0	-
21	RuCl_3	11 NaBEt_3H	37	16	67	1.15	95.2	0.52	98.0
22	RuCl_3	10 LiBEt_3H	35	2	23	0.75	90.7	0.0	22.4
23	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10 NaBEt_3H	65	2	23	1.03	98.1	0.10	32.5
24	RhCl_3	10 NaBEt_3H	33	2	23	1.04	75.9	0.14	-
25	RhCl_3	10 NaBEt_3H	36	16	67	1.05	94.7	0.37	64.6
26	RhCl_3	14.2 LiBEt_3H	50	2	23	1.46	96.1	0.66	29.6
27	PdCl_2	10 NaBEt_3H	22	2	23	1.00	96.2	0.18	7.5
28	PdCl_2	10 NaBEt_3H	22	16	67	0.91	98.0	0.29	9.6
29	PdCl_2	10.8 $\text{Na(GaEt+OEt)}_3\text{H}$	20	2	40	1.20	92.7	-	-

表2: 一続き

No.	出発材料 金属塩	還元剤 (mmol)	反応条件			生成物			BET比表面積 (m^2/g)
			(mmol)	(h)	($^{\circ}\text{C}$)	回収率 (%)	金属含量 (%)	ホウ素 含量(%)	
42	PtCl_2	10.0 NaBEt_3H	22	2	23	1.85	98.2	0.21	15.9
43	PtCl_2	10.0 NaBEt_3H	25	16	67	1.97	95.9	0.34	16.2
44	PtCl_2	15.0 LiBEt_3H	40	2	23	2.89	99.2	0.0	-
45	PtCl_2	15.0 LiBEt_3H	40	4	0	2.83	99.0	0.0	-
46	PtCl_2	15.0 LiBEt_3H	40	12	67	2.89	99.03	0.0	-
47	PtCl_2	10.0 $\text{LiH} +$ $10\text{NaGaEt}_3\text{OEt}$	30	12	67	1.92	99.1	-	-
48	PtCl_2	10.0 $\text{LiH} +$ 10NaBEt_3	30	5	67	1.93	98.8	0.0	-
49	SnCl_4	10.4 LiBEt_3H	31	2	23	1.04	96.7	0.0	-
50	SnBr_4	10.3 LiBEt_3H	31	2	23	0.95	87.1	0.0	-

* 溶媒: トルエン

特開平3-134106 (9)

実施例 7

THF中、 RhCl_3 、 $\text{NBu}_3(\text{BEt}_3)_2\text{H}$ からロジウム粉末の製造

THF(0.5モル)に溶解した11.6g(34mmol)の $\text{NBu}_3(\text{BEt}_3)_2\text{H}$ を、23℃で攪拌しながら保護ガス下、500mlのフラスコ内の200mlのTHF中2.15g(10.3mmol)の RhCl_3 の溶液に滴加する。8時間後、100mlの水を黒色反応液に滴加し、次いでロジウム粉末を反応液から分離する。ロジウム粉末を200mlのTHF、 H_2O 、THF及びベンタンの各々で洗浄し、高真空下(10^{-3} mmHg)乾燥する。1.1gの金属粉末が得られる(表3、No.4参照)。

試料の金属含量: 90.6%

BET表面積: 58.8 m^2/g

表3: $\text{NBu}_3(\text{BEt}_3)_2\text{H}$ による還元

No.	出発材料金属塩 (mmol)	$\text{NBu}_3(\text{BEt}_3)_2\text{H}$ (mmol)	反応条件		生成物		
			t (h)	T (°C)	回収量 (g)	金属含量 (%)	BET比表面積 (m^2/g)
1	FeCl_3 6.3	22	1	40	0.1	95.3	—
2	CoCl_2 11.9	29	1	23	0.39	93.6	10.5
3	RuCl_3 8.6	30	8	23	0.9	87.9	30.0
4	RhCl_3 10.3	34	8	23	1.1	90.6	58.8
5	PdCl_2 10.0	25	8	40	1.0	96.9	10.8
6	IrCl_3 6.7	23	8	40	0.96	96.6	8.1
7	PtCl_2 10.0	25	8	40	1.37	97.9	24.1

溶媒: THF

実施例 8

THF中(NH_3) $_2$ PtCl_2 、 NaBEt_3H からプラチナ粉末の製造

THF(1モル)に溶解した3.05g(25mmol)の NaBEt_3H を、23℃で攪拌しながら保護ガス下500mlフラスコ内の200mlのTHF中3.0g(10mmol)の(NH_3) $_2$ PtCl_2 の溶液に滴加する。2時間後、澄明反応液をプラチナ粉末から分離し、プラチナ粉末を200mlのTHF、 H_2O 、THF及びベンタンの各々で洗浄する。高真空下(10^{-3} mmHg)乾燥後、1.95gの金属粉末が得られる(表4、No.1参照)。

試料の金属含量: 97.1%のPt

表4: 有機金属化合物の還元

No.	出発材料金属塩 (mmol)	還元剤 (mmol)	反応条件		生成物		
			t (h)	T (°C)	回収量 (g)	金属含量 (%)	BET比表面積 (m^2/g)
1	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 10	NaBEt_3H 25	2	23	1.95	97.1	0.32
2	$\text{Pt}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ 2	LiBEt_3H 5	2	23	0.38	97.1	0.02
3	$\text{Pt}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ 2	LiBEt_3H 5	2	23	0.38	97.5	0.01
4	CODPtCl_2 10	NaBEt_3H 25	2	60	1.96	97.6	0.58
5	CODPtCl_2 10	NaBEt_3H 25	2	23	1.06	96.9	0.16

溶媒: THF

Py = ピリジン

COD = シクロオクタジエン-1,5

特開平3-134106 (10)

実施例 9

THF中 PbCl_2 、 CoCl_2 、 LiBEt_3H からコバルト-パラジウム合金の製造

9.0 mlのTHFに溶解した9.54 g(9.0 mmol)の LiBEt_3H を、攪拌しながら保護ガス下、500 mlフラスコ内の260 mlのTHF中2.04 g(15.7 mmol)の CoCl_2 及び4.18 g(15.9 mmol)の PbCl_2 の過剰液に滴加する。7時間の反応時間後、混合物を23℃に冷却し、澄明反応液を合金粉末から分離し、粉末を250 mlのTHF、エタノール、THF及びベンタンの各々で洗浄する。高真空下(10⁻³ mmHg)乾燥後、3.96 gの金属合金粉末が得られる(表5、No.1参照)。

試料の金属含量: 76.3%のPb
21.6%のCo

試料のホウ素含量: 0.0%

BET表面積: 18.3 m²/g

X線回折図

CoK α -放射線及びFe-フィルターにより

4.1%のCo

試料のホウ素含量: 0.0%

BET表面積: 42.0 m²/g

X線回折図

CoK α -放射線及びFe-フィルターにより

測定

反射2 θ のピーク 52.7°

面の格子間隙 2.02 Å

実施例 11

THF中 FeCl_3 、 CoCl_2 、 LiBEt_3H から鉄-コバルト合金の製造

1.2 mlのTHF中9.1 g(15.7 mmol)の FeCl_3 及び3.1 g(24 mmol)の CoCl_2 の溶液を、23℃で攪拌しながら保護ガス下、THF中 LiBEt_3H の150 mlの1.7 M(255 mmol)溶液に滴加する。一夜攪拌後、鉄-コバルト合金を澄明反応液から分取し、250 mlのTHFで各2回洗浄する。次いで、合金粉末を300 mlのエタノールと攪拌し、次いで、200 mlのエタノール及び200 mlのTHFの混合物とガス発生が止まる

測定

反射2 θ のピーク 55.4° (47.4°)

面の格子間隙 1.93 Å (2.23 Å)

実施例 10

THF中 FeCl_3 、 CoCl_2 、 BEt_3 、 LiH から鉄-コバルト合金の製造

1.01 g(12.7 mmol)の LiH 、1.25 g(12.9 mmol)のトリエチルボラン及び350 mlのTHFを保護ガス下500 mlフラスコ内の2.97 g(22.9 mmol)の CoCl_2 及び3.79 g(23.4 mmol)の FeCl_3 に添加する。混合物を67℃で6時間加熱する。室温に冷却後、鉄-コバルト合金粉末を反応液から分取し、200 mlのTHFで合金を各2回洗浄する。次いで合金粉末を150 mlのTHF及び100 mlのエタノールとガス発生が止まるまで攪拌する。合金粉末を200 mlのTHF及びベンタンの各々で再び洗浄する。高真空下(10⁻³ mmHg)乾燥後、2.45 gの金属合金粉末が得られる(表5、No.6参照)。

試料の金属含量: 47.0%のFe

まで攪拌する。合金粉末を200 mlのTHFで各2回洗浄する。高真空下(10⁻³ mmHg)乾燥後、5.0 gの金属合金粉末が得られる(表5、No.7参照)。

試料の金属含量: 54.79%のFe

24.45%のCo

試料のホウ素含量: 0.0%

X線回折図

CoK α -放射線及びFe-フィルターにより

測定

反射2 θ のピーク 52.5° (99.9°)

面の格子間隙 2.02 Å (1.17 Å)

ラスタ-電子顕微鏡検査及びX線回折測定により測定した粒径: 0.01ないし0.1 μm

特開平3-134106 (11)

表5: 合金製造のための共通元

No.	出発材料金属塩 (mmol)	還元剤 (mmol)	反応条件			生成物			注	
			1	T	回収率 (%)	金属含量 (%)	ホウ素 含量 (%)	BET比 表面積 (m ² /g)		DIF a) 20 b) D c) (Å)
1	FeCl ₃ 56 CoCl ₂ 27	LiBEt ₃ H 250	5	23	4.8	Fe: 64.5 Co: 31.6	0.69	—	52.7 ^a 2.02	単相
2	FeCl ₃ CoCl ₂ 3	LiBEt ₃ H 100	2	23	1.6	Fe: 83.8 Co: 10.6	0.43	—	—	—
3	FeCl ₃ 56.1 CoCl ₂ 23.9	LiBEt ₃ H 255	5	23	5.0	Fe: 83.8 Co: 24.5	0.0	—	52.5 ^a 2.02 99.9 ^a 1.17	—
4	Fe ₂ Co ₂ *21.6	NaBEt ₃ H 196	16	120	3.8	Fe: 61.1 Co: 30.3	0.45	—	52.5 ^a 2.02	単相
5	FeCl ₃ 23.4 CoCl ₂ 22.9	LiH + 127 10% BEt ₃ 13	6	67	2.45	Fe: 47.0 Co: 47.1	0.0	42.0	52.7 ^a 2.02	単相 液晶質
6	Co(OH) ₂ 20 Ni(OH) ₂ 20	NaBEt ₃ H 100	7	67	2.35	Co: 48.3 Ni: 45.9	0.25	—	51.7 ^a 2.05	単相 液晶質

溶媒: 350 ml の THF

a) X線回折図、Feフィルターを用いるCoK α -放射線で測定

b) 反射の最大

c) 面の格子間隔

* H₂雰囲気下オートクレープ実験

表5: (続き)

No.	出発材料金属塩 (mmol)	還元剤 (mmol)	反応条件		生成物					注
			1	T (h)	回収率 (%)	金属含量 (%)	ホウ素 含量 (%)	BET比 表面積 (m^2/g)	DIF a) 20 b) D c) (Å)	
13	PtCl ₂ , 10 IrCl ₂ , 10	NaBEt ₃ H, 75	12	57	3.80	Pt: 50.2 Ir: 48.7	0.15	33.3	40.0 ^a 2.25 46.5 ^a 1.95	単相 微晶質
14	CoCl ₂ , 21.4 SnCl ₄ , 16.4	LiBEt ₃ H, 100	4	67	2.56	Cu: 49.6 Sn: 47.6	0.0	2.9		Cu ₂ Sn [*] Cu ₃ Sn
15	FeCl ₃ , 20 CoCl ₂ , 20 NiCl ₂ , 20	LiBEt ₃ H, 245	1.5	23	3.65	Fe: 30.18 Co: 31.45 Ni: 30.96	0.0	—		単相 微晶質

表5: (続き)

No.	出発材料金属塩 (mmol)	還元剤 (mmol)	反応条件		生成物					注
			1	T (h) (°C)	回収率 (g)	金属含量 (%)	ホウ素 含量 (%)	BET比 表面積 (m ² /g)	DIF a) 20 b) D c) (Å)	
7	Co(CN) ₂ 22.1 Ni(CN) ₂ 21.7	NaBEt ₃ H 110	7	67	3.0	Co: 42.5 Ni: 40.3	0.08	—	—	—
8	CoF ₂ 21.1 NiF ₂ 22.9	NaBEt ₃ H 110	7	67	2.61	Co: 46.6 Ni: 18.9	0.11	—	51.9 ^a 2.05	単相 微品質
9	CoCl ₂ 15.7 PtCl ₂ 15.7	LiBEt ₃ H 90	7	67	3.96	Co: 21.6 Pt: 76.3	0.0	18.3	55.4 ^a 1.93 47.4 ^a 2.23	単相
10	RhCl ₃ 10 PtCl ₂ 10	LiBEt ₃ H 60	5	67	2.49	Rh: 26.5 Pt: 65.5	0.04	—	40.2 ^a 2.24 46.3 ^a 1.96	単相
11	RhCl ₃ 10 IrCl ₂ 10	LiBEt ₃ H 70	5	67	3.00	Rh: 33.5 Ir: 52.5	0.15	—	42.3 ^a 2.14	単相 + 微量の IrCl ₃
12	PdCl ₂ 10 PtCl ₂ 10	LiBEt ₃ H 50	5	67	3.02	Pd: 33.6 Pt: 63.4	0.04	—	40.1 ^a 2.25 46.3 ^a 1.96	単相

実施例 12

THF中NBu₄(BEt₃H)を用いるコロイドクロム溶液の製造

THFに溶解した1.58g(10mmol)のC₂Cℓ₂及び11.25g(33mmol)のNBu₄(BEt₃H)を、23℃で攪拌しながら保護ガス下、別の300mlのTHFに溶解する。コロイドクロム溶液が得られる(表6、No.2参照)。

実施例 13

トルエン中Pt(Py)₂Cl₂及びKB(Et₃H)からコロイドプラチナ溶液の製造(Py=ピリジン)
0.583g(1mmol)のPt(Py)₂Cl₂と0.28g(2mmol)のKB(Et₃H)を300mlのトルエンに、20℃で攪拌しながら保護ガス下に溶解する。透明色中暗赤色に見えるコロイドプラチナ溶液が得られる(表6、No.17参照)。

特開平3-134106 (12)

表6: コロイド金属溶液の製造

No.	出発材料金属塩 (mmol)	NBu ₄ (BEt ₃ H) (mmol)	反応条件			
			t (min)	T (°C)	溶媒 (ml)	
1	MnCl ₂	10	25	20	23	THF 300
2	CrCl ₂	10	33	20	23	THF 300
3	FeCl ₂	10	35	20	23	THF 300
4	CoF ₂	10	25	20	23	THF 300
5	CoCl ₂	10	25	20	23	THF 300
6	NiF ₂	10	25	20	23	THF 300
7	NiCl ₂	10	25	20	23	THF 300
8	RuCl ₂	1	4	20	23	THF 300
9	RuCl ₂	1	4	20	23	THF 300
10	PdCl ₂	1	3	20	23	THF 300
11	IrCl ₂	1	4	20	23	THF 300
12	ReCl ₂	1	4	20	23	THF 300
13	OsCl ₂	1	4	20	23	THF 300
14	PtCl ₂	1	3	20	23	THF 300
15	(COD)PtCl ₂	1	3	20	23	THF 150
16	Pl(Py) ₂ Cl ₂	1	2.0 *	300	-20	THF 150
17	Pl(Py) ₂ Cl ₂	1	2.0 *	300	-20	THF 300
18	CoCl ₂ /FeCl ₂	1/1	6	20	23	THF 300

* KBET₃H

Py = ピリジン

COD = シクロオクタジエン-1,5

mlのTHF、THF/エタノール(2:1)、THFの各々で洗浄し、高真空下(10⁻³mmHg)4時間乾燥する。その表面だけがFe/Co合金で殻様にコーティングされたAl₂O₃ペレットが得られる。

元素分析、1.13%のFe; 0.50%のCo。

実施例15

キャリアーBEt₃Hの再生

実施例1のニッケル粉末から分離された澄明溶液に、THF中11.7mlのHClの3.5M(41mmol)溶液を攪拌しながら保護ガス下20分間で滴下し、これにより粗い泡発生とわずかな熱の再生後、白色沈殿(NaCl)が形成する。反応混合物をNa₂CO₃で中和し、D-3ガラスフリットで濾過する。222.5gの澄明な濾液が得られ、これはガスクロマトグラフィーによる分析によれば、1.76%(3.92g=40mmol)のBEt₃Hを含む。即ち、97.5%のキャリアーBEt₃Hが回収され、始めに適用されたキャリアー錯体に相当

実施例14

Al₂O₃担体上Fe/Co合金の製造

11.5g(70.89mmol)のFeCl₂と2.3g(7.7mmol)のCoCl₂を1lのTHFに溶解する。

円錐肩の広口試験ビンに50gのAl₂O₃(SAS 350ペレット、ローン・ブラーン)をTHF中335mlの上記で造ったFeCl₂/CoCl₂溶液を一晩含浸させ、これにより緑色溶液がほぼ完全に脱色する。溶媒を除去し、支持体を高真空下(10⁻³mmHg)3時間乾燥する。含浸を別の335mlのFeCl₂/CoCl₂溶液で繰り返す、これにより、鮮黄色溶液が得られる。溶液を除去し、担体を再び高真空下(10⁻³mmHg)3時間乾燥する。含浸をもう一度330ml(FeCl₂/CoCl₂溶液で実施し、もはや色の変化は起こらない。溶液を除去してAl₂O₃ペレットを、400mlのTHF中63.6g(600mmol)のLiBEt₃Hと2.3℃で16時間処理し、これによりペレットの色は黒色となる。反応溶液を除去し、ペレットを300

する。

実施例16

キャリアーBEt₃Hの再生

実施例3で分離した溶液に、1.62g(10mmol)のFeCl₂を加える。反応完了により溶液を蒸留する。206gの澄明な留出物が得られ、ガスクロマトグラフィーによる分析によれば1.63%(3.36g=34.3mmol)のBEt₃Hを含む。即ち、95.2%のキャリアーBEt₃Hが回収され、最初に適用されたキャリアー錯体に相当する。

実施例17

トルエン中、NaBEt₃HによるCoOからコバルト粉末の製造

スクーラーを設置した250mlオートクレーブ内で、3.0g(40mmol)のCoOと70mlのトルエンを保護ガス下、75mlの1.61M NaBEt₃H溶液(トルエン中120mmol)と混合し、H₂雰囲気(3バル)中130℃で16時間加熱する。室温に冷却後、保護ガス(H₂)を排出し、黒色反応混合物を放出する。コバルト粉末を上清澄明溶

特開平3-134106 (13)

液から分離し、200 mlのTHFで洗浄する。次いで混合物を100 mlのTHF及び100 mlのエタノールとガス発生が止まるまで攪拌し、200 mlのTHFで2回洗浄し、高真空下(10⁻³mmHg)2時間乾燥して2.4 gの金属粉末を得る(表1、No. 2参照)。

試料の金属含量: 98.1%のCo

BET表面積: 79.2 m²/g

実施例18

トルエン中、LiBEt₃HによるAg₂Oから銀粉末の製造

トルエン中3.9 mlの1.55 M NaBEt₃H溶液(6.0 mmol)を室温で攪拌しながら保護ガス下、500 mlフラスコ内の4.64 g(2.0 mmol)のAg₂Oと3.1 mlのトルエンに滴加する。16時間後、反応溶液を銀粉末から分離し、後者を200 mlのTHFで洗浄する。次いで混合物を100 mlのTHF及び100 mlのエタノールとガス発生が止まるまで攪拌し、200 mlのTHFで2回洗浄し、高真空下(10⁻³mmHg)乾燥後、4.19 gの金

属粉末が得られる(表1、No. 21参照)。

試料の金属含量: 97.7%のAg

BET表面積: 71.8 m²/g

実施例19

THF中、LiBEt₃HによるNiCl₂からアルミニウム担体上殻形状コーティングとしてのニッケルの製造

270 gの球状中性酸化アルミニウムを500 mlのエタノール中150 g(631.3 mmol)のNiCl₂・6H₂Oの溶液中で45分間振り混ぜ、上清を除き高真空下(10⁻³mmHg)250℃で24時間乾燥する。冷却後、THF中1 lの1.5 M LiBEt₃溶液を加え、16時間振り混ぜたのち、澄明反応液を除去する。残渣を1.5 lのTHF、THF/エタノール混液(1:1)、THFの各々で洗浄し、高真空下(10⁻³mmHg)乾燥し、2.5%のNi金属を含む球状酸化アルミニウムが殻の形で適用される。Ni含量は、殻構造を保持しながら操作を繰り返して増加しうる。

実施例20

THF中、LiBEt₃HによるNiCl₂・6H₂Oからニッケル含浸酸化アルミニウム担体の製造

270 gの球状中性酸化アルミニウムを500 mlの蒸留水中200 g(841.7 mmol)のNiCl₂・6H₂Oの溶液に6時間含浸する。高真空下(250℃、24h)乾燥後、実施例19に記載したと同様の方法で固体をLiBEt₃Hと反応させる。完了によって4.4%のニッケル含量を有するニッケル含浸酸化アルミニウムを得る。ニッケル含量は操作を繰り返すことにより増加しうる。

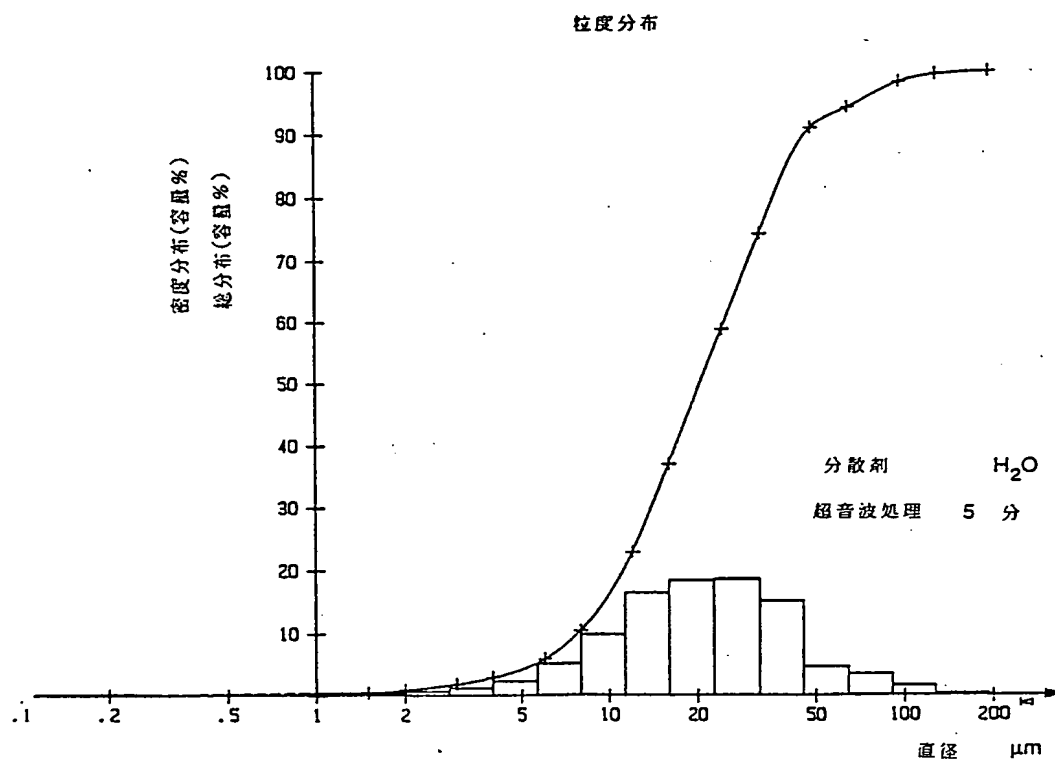
4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、それぞれ本発明による生成物の粒度分布を示す。

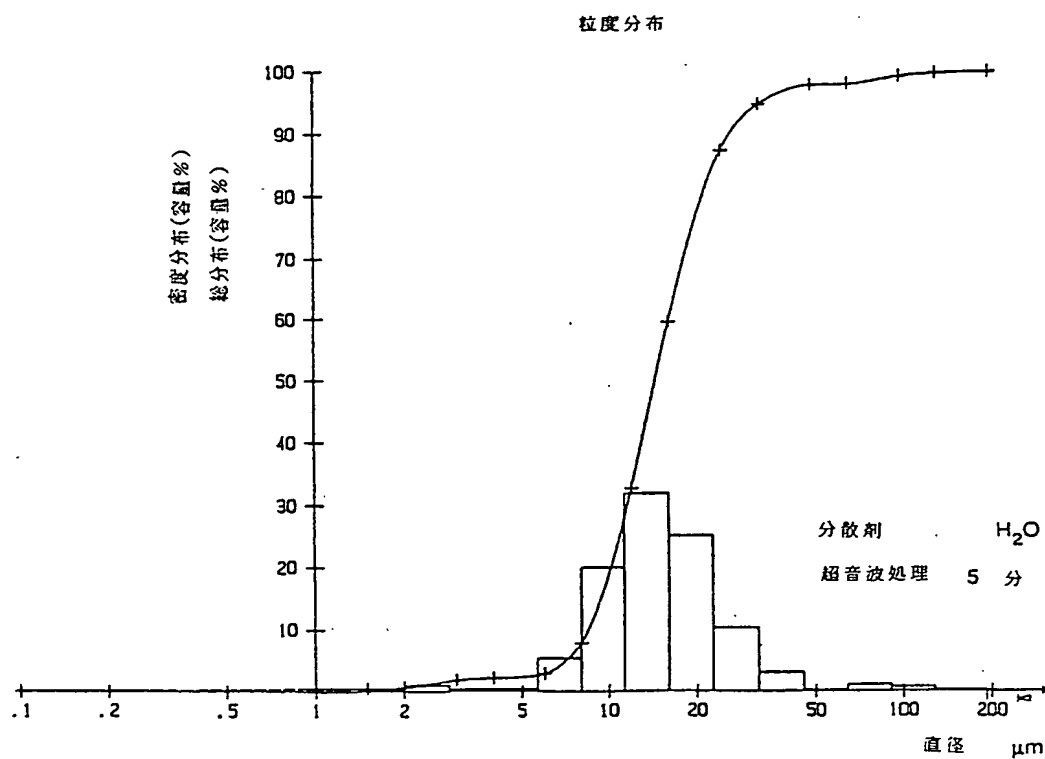
第3図、第4図及び第5図は、それぞれ本発明による生成物のX線回折図を示す。

特開平3-134106 (14)

第1図



第2図

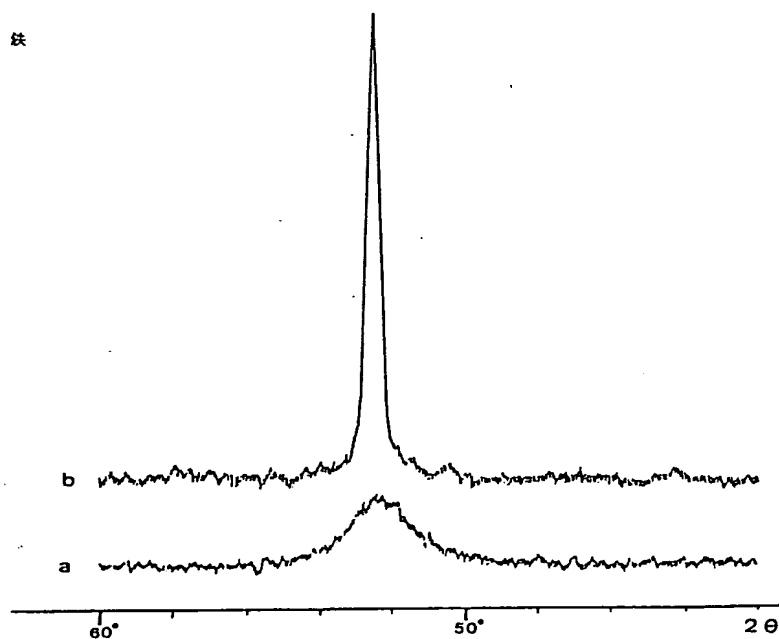


特開平3-134106 (15)

第3図

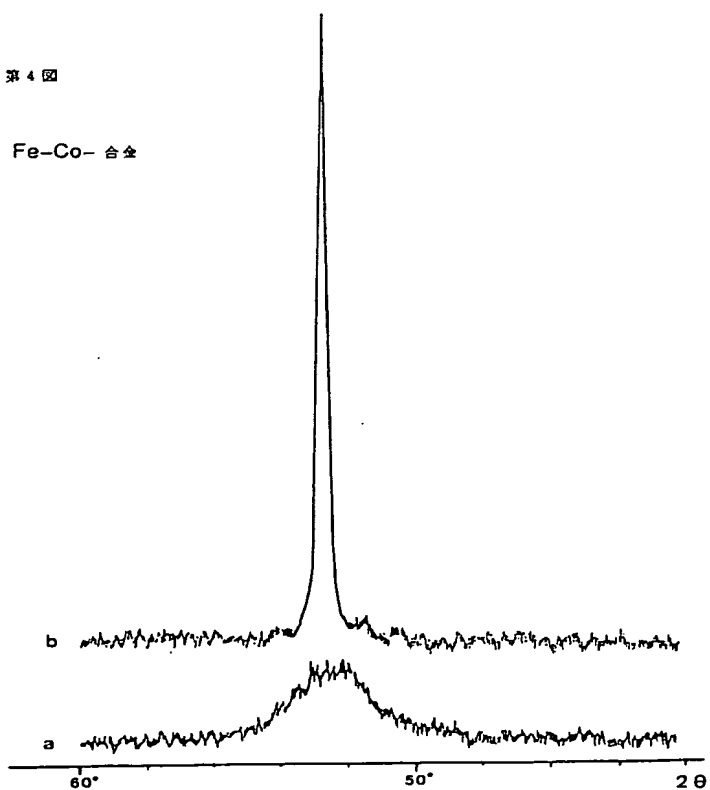
本発明によって製造された鉄粉末のX線回折図 (表2, No. 3)

a) 未処理の原試料(微晶質ないしアモルファス)

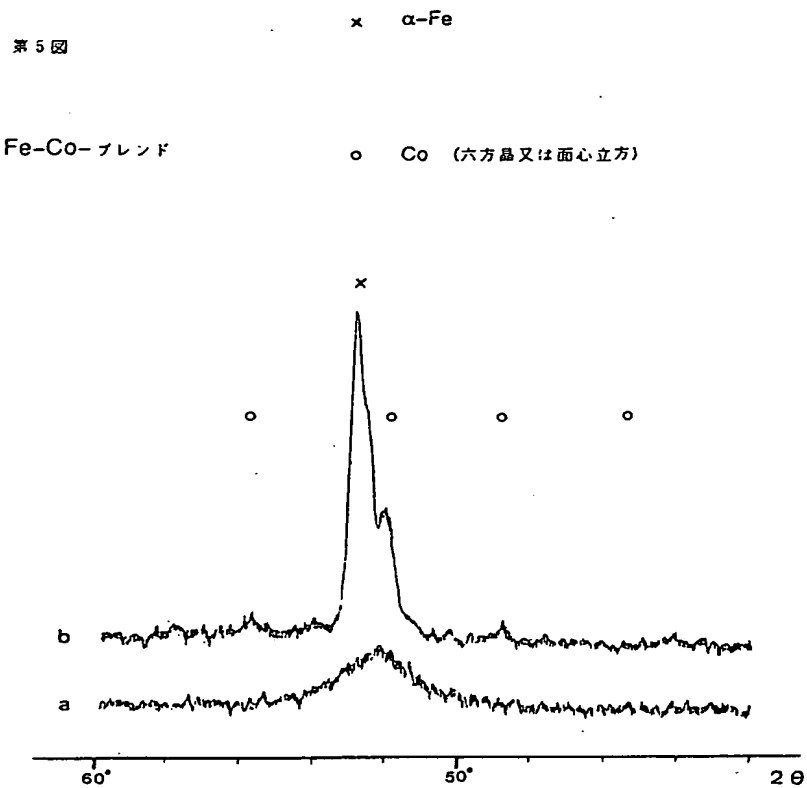
b) 450℃で3時間後(再結晶化 α -Fe)(FeフィルターによるC α 放射線) α -鉄

第4図

Fe-Co-合金



特開平3-134106 (16)



第1頁の続き

⑦発明者

ヴェルナー・ブリジュ
ークスドイツ国デー - 4330 ミュールハイム／ルール、カイゼ
ル - ビルヘルム - ブラッツ 1番地

⑦発明者

トーマス・ジューセン

ドイツ国デー - 4330 ミュールハイム／ルール、カイゼ
ル - ビルヘルム - ブラッツ 1番地